

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-118289

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 02 F 1/72  
B 01 J 19/12  
21/06  
23/40

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6923-4D  
6542-4G  
7202-4G  
7624-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月25日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水の浄化方法

⑯ 特 願 昭58-224413

⑰ 出 願 昭58(1983)11月30日

⑱ 発 明 者 横 竹 太 郎 小金井市前原町3-10-14  
⑱ 発 明 者 水 野 光 男 横浜市緑区寺山町183-8 ドルミ中山E-302  
⑱ 発 明 者 小 林 康 裕 八王子市川口町1540  
⑲ 出 願 人 技研興業株式会社 東京都渋谷区桜丘町13-10  
⑳ 代 理 人 弁理士 森野 拓也

明 細 書

1. 発明の名称

水の浄化方法

2. 特許請求の範囲

1. 汚染物質を含む被処理水に、光酸化触媒の存在下、紫外線もしくは紫外線を含む光を照射し、汚染物質を酸化除去する方法において、

無機材料よりなる成形体表面に、有機チタネートを付着せしめたのち、焼成処理して当該成形体表面に酸化チタンを形成させ、もしくは更に上記酸化チタンに白金族金属を担持して得られた光酸化触媒を使用して、汚染物質を酸化除去することを特徴とする水の浄化方法。

2. 前記有機チタネートはアルキルチタネート、アリルチタネート、チタンアシレート、チタンキレートの中から選ばれた、いずれかの1種もしくは2種以上の混合物である、特許請求の範囲第1項記載の水の浄化方法。

3. 前記焼成処理が酸化性ガス雰囲気下で、焼成温度350℃～700℃の範囲でおこなわれる、特

許請求の範囲第1項記載の水の浄化方法。

4. 前記白金族金属は白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの中から選ばれた、いずれかの1種もしくは2種以上の混合物である、特許請求の範囲第1項記載の水の浄化方法。

5. 前記無機材料よりなる成形体はガラス、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ムライト、コージライトの中から選ばれたいずれかを主体とし、これらを単独もしくは混合物とし、少量の結合材を加えて成形、焼結した成形体である特許請求の範囲第1項記載の水の浄化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、被処理水中に含まれている汚染物質を、溶存酸素存在下で、光酸化触媒の存在下において紫外線を照射し汚染物質を分解除去する、水の浄化方法に関する。

ここに本発明による分解除去の対象とする物質は水に溶解している有機成分であつて、通常COD<sub>Cr</sub>(化学的酸素要求量)値で表示される物質を主体とする。

従来、排水規制に基づく汚水処理や排水の再利用のため、凝集沈降法や生物処理法等が普及しているが、さらに高度な浄化処理技術が求められている。高度浄化処理すべき対象の中で、溶解性有機物の除去は最も困難なもののひとつであり、従来は活性炭吸着、膜透過、オゾン酸化等による除去法が行われてきたが、最近では光酸化による除去法も開発されつつある。

活性炭吸着法は最も一般的に広く実用化されている方法であるが、溶解性有機物の分子量が100~10,000程度の場合には実用上問題はないが、比較的低分子の飽和化合物やアミン酸のような高分子化合物に対しては吸着容量が小さく、除去を完全に行なうためには大量の活性炭が必要になり、実際に実行しようとするとき莫大な費用がかかり不経済となる。膜透過法は消費エネルギーが小さく優れた処理法であるが、アルコールのような親水性の低分子化合物は除去しにくく、透過膜の目づまりおよび微生物繁殖による膜の劣化、あるいは膜成分の溶出等の難点を有している。オゾン酸化

法は溶解性有機物が炭酸ガスや水まで完全に酸化されないことから、追加の処理が必要となる。ハロゲン系酸化剤、例えば次亜塩素酸ソーダを併用した光酸化法は、発癌性があるといわれているトリハロメタンを生成すると同時に、処理水中に塩素イオンやナトリウムイオン等を増加させる結果となり好ましくない。最近、上記のような欠点のない、新しい汚染物質除去法として、光酸化触媒を使用する方法が開発されつつある。この光酸化法は被処理水中に含まれる、汚染物質を分解除去するのに十分な溶存酸素の存在下で、酸化チタン粒子あるいは白金族金属を担持した酸化チタン粒子からなる光酸化触媒に、紫外線を照射しながら接触通水することによつて行なわれる。光酸化法による汚染物質の除去法においては、光エネルギーによつて光酸化触媒の表面に正孔と電子を生じさせ、その正孔と電子の反応によつて、生成した酸化能に富むヒドロキシルラジカル、スーパーオキシド( $O_2^-$ )が汚染物質を酸化する反応を利用したものであるから、従来法のように汚染物質を酸化

分解するための酸化剤を加えることなく汚染物質を酸化分解して、無害な炭酸ガスや水に変えることができる。使用する触媒は酸化チタンと白金族金属とから構成されているため水に不溶であり、従来の酸化法のように酸化剤の分解生成物が残存することなく、溶存酸素を含む被処理水を、紫外線照射下で、光酸化触媒粒子に接触させるだけで汚染物質の除去が可能となる。従つて水の浄化方法としては極めて有利な方法である。このことから、これまでに光酸化触媒を用いた水の浄化方法がいくつか提案されているが、提案された方法における光酸化触媒の使用形態は粉末である。これは前述したように光酸化触媒の表面において紫外線照射によつて生じた電子と正孔の再結合の割合を少なくするためである。つまり光酸化触媒を粉末にすることによつて、有機物の酸化効率が大幅に増加するためである。従つて使用する光酸化触媒の粉末が細かければ細かいほど酸化効率が良いといえる。

しかしながら、従来の方法によつて水の浄化に

酸化チタン粉末を使用する場合は、水を浄化したのちの水と光酸化触媒との分離に問題があり、分離、回収が困難である。酸化チタン、白金族金属は高価であり、水の浄化を経済的に行なうためには触媒の回収、再使用が不可欠であるが、光酸化触媒が粉末である場合はその完全な回収、再使用は不可能であり、実用上大きな難点となることが認められた。

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、汚染物質を含む排水を、十分な溶存酸素の存在下、紫外線を照射し、光酸化触媒によつて汚染物質を除去するとき光酸化触媒を成形体の形として使用し、使用後における光酸化触媒の分離、回収操作を必要としない水の浄化方法を提供するものである。

以下本発明による水の浄化方法について説明する。酸化チタンを触媒として使用するとき、粉末であることの欠点を回避するためには酸化チタンを成形体とすればよいが、酸化チタンは低価においては粒子間の焼結が起り難いため充分な機械的

強度を有する成形体を得ることが困難であり、逆に高温で焼結すると機械的強度のある成形体を得ることは出来ずが有効な光触媒活性が得られなくなる。本発明者等は酸化チタン光触媒の欠点を克服すべく鋭意研究を行つた結果、酸化チタンを後述の無機材料からなる成形体表面に後述の方法で強固に付着させ、高い光触媒活性を有する成形体を得られることを見出し、この光触媒を使用すれば排水中の汚染物質が効率よく除去できることを確めた。

無機材料はガラス、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ムライト、コーライトの中から選ばれたいずれかを主体とし、これらを単独もしくは混合物として使用し、少量の結合材を加えて成形、焼結して成形体とする。成形体は平板状、円筒状、円柱状等任意の形状を選び、かつ多孔質とするか若しくは表面に凹凸を設け光照射面面積の大きいもので、用いる装置に適合し、光照射面積が効率的に利用できるような形のもthingとすることが好ましい。なお、無機材料としては上記のほか、長

石、粘土質等よりなる陶器、電解用素焼隔膜、屋根ガワラ等の土器、レンガ、タイル等の石器等も有機チタネートが付着すれば使用可能である。

光触媒は上記の無機材料成形体表面に有機チタネートを付着させ、一定の焼成条件で処理し酸化チタンとし、必要な場合は更に白金族金属を担持させることによつて得られる。次にその製法を詳述する。無機材料表面に付着させる有機チタネートはアルキルチタネート、アリルチタネート、チタンアンレート、チタンキレートで、これらの中から選ばれたいずれかの1種もしくは2種以上を混合物として使用する。これらチタネートはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、四塩化炭素、メチルクロロホルム、酢酸等の希釈剤にとかし溶液とし、またジヒドロキシビス(ラクタト)チタンモノアンモニウム塩のようなチタンキレートを使用する場合は水を希釈剤として水溶液とし、成形体表面に付着させる。付着させる方法としては成形体を有機チタネート溶液に浸漬して取出す方

法、刷子等で有機チタネート溶液を塗布する方法、あるいはスプレーで噴霧する方法等をとることができる。有機チタネートを付着させた無機材料成形体は100℃～110℃で乾燥後、酸化性ガス雰囲気下で、焼成温度350℃～700℃の範囲、好ましくは400℃～500℃の範囲で焼成処理をする。その結果、有機チタネートが酸化分解されて、高い光触媒活性を有する酸化チタンで覆われた成形体を得られる。焼成温度としては350℃より光触媒活性を有する酸化チタンが得られはじめ、700℃以上の高温では光触媒活性が失われる。なお、無機材料表面への有機チタネートの被覆量が多いと、乾燥あるいは焼成過程でひび割れを生じて成形体表面から剥離する恐れがあるので、これを防ぐために1回当りの有機チタネートの被覆量を少なくして、すなわち、有機チタネートの被覆一乾燥一焼成処理を必要な回数だけ繰り返すことによつて、希望する酸化チタンの膜厚に調整する。こゝに得られた酸化チタンを付着した成形体でも水の浄化用光触媒成形体として十分使用

できるが、この酸化チタン表面に白金族金属を担持することにより更に効率の良い光触媒成形体を得られる。担持する金属として白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の中から選ばれたいずれかの1種もしくは2種以上の混合物が使用できる。これらの金属を酸化チタンを付着した成形体に担持させる方法としては、これら金属を水溶性無機化合物の形で含有する水溶液の中に、成形体を浸漬した状態で紫外線を照射することによつて金属を担持させる方法、あるいは還元剤を加えて金属を担持させる方法等によつて行なり。金属担持の主たる目的は紫外線の照射により酸化チタンの表面に生成した電子と正孔の再結合を防ぐことにある。光照射面積に対する金属の被覆率を小さく、そして単位光照射面積における金属のスポット数が多いほど光触媒活性が高くなる。それ故、金属の付着量および付着状態をコントロールしつゝ金属を担持させる。金属の量は酸化チタンに対し0.01wt%～1wt%である。

図は本発明の光触媒成形体を使用する水の浄化装

膜の基本的概念を説明する図である。

反応槽3に酸化チタンあるいは白金担持酸化チタンで被覆した平板状光酸化触媒成形体2があり、その上部に光源1を設置する。光源は波長がおよそ420 nm以下の光を発する例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、ブラックランプ、キセノンランプ等であり、太陽光も光源として使用可能である。光源を浸漬した状態で用いる場合は光源の保護のため石英管に挿入して用いる。高圧水銀灯を使用する場合はパイレックスガラス等も使用できる。被処理水はポンプ7により導入口6より反応槽3に入り、散気管4により空気又は酸素が導入され、光源1によつて照射され、光酸化触媒により不純物が酸化され、処理水として排水口5より排出される。必要に応じて排水は再びポンプ7により反応槽3に循環される。

この方式の水の浄化方法によれば、酸化チタンは粉状でないため、分離したり回収したりする必要はなく、成形体に固く付着しているため長期間使用しても脱落することがなく、高活性の酸化能

力を維持できるので能率よく汚染水の処理が可能となり、又照射光として紫外線を含む光源を照射すれば、カビ、バクテリア、ウイルス等の殺菌処理も同時に行なえるのでその効果は極めて大きい。

以下に実施例を示す。

#### 実施例1

ガラス板5×5 cmをジ-イソプロポキシ、ビス(アセチルアセトナタ)チタン10部、インプロピルアルコール90部、メタノール200部からなる混合溶液に浸漬し、ついで取出し110℃で30分間乾燥後、酸素雰囲気下で500℃で30分間焼成を行なうことによつて、酸化チタンを被覆したガラス板を得た。ついで硝酸パラジウム水溶液に浸漬したのち、還元剤としてアスコルビン酸を加えて加熱処理を行なつてパラジウムを担持した。このようにして得られた光酸化触媒をデキストラン溶液100 ml(COD<sub>Cr</sub>濃度50 mg/L)とともに反応槽に入れ、酸素を吹き込みながら100 Wの高圧水銀灯を12時間照射した。その結果COD<sub>Cr</sub>濃度は14 mg/Lであつた。

#### 実施例2

表面にガラスをコーティングしたアルミナからなる直径4.3 cm、厚さ4 mm、長さ20.0 cmの多孔性円筒形成形体(商品名ケラミフィルター)をインプロピルチタネート30部、インプロピルアルコール130部、および酢酸10部からなる混合溶液に浸漬し、ついで取出し110℃で1時間乾燥後、空気雰囲気下で400℃で5時間焼成を行なうことによつて、酸化チタンを被覆した成形体を得た。その後超音波洗浄を行なつて付着強度の弱い酸化チタンを除去し、次いで酢酸、酢酸ナトリウムおよび塩化白金酸を含む水溶液中に、酸化チタンを被覆した成形体を浸漬した状態で、内部から100 Wの高圧水銀灯を用いて照射し、白金を担持した。

このようにして得られた光酸化触媒成形体を再び超音波洗浄を行つたのちデキストラン溶液500 ml(COD<sub>Cr</sub> 43 mg/L)とともに反応槽に入れ、空気を吹き込みながら100 Wの高圧水銀灯を6時間照射した。その結果、COD<sub>Cr</sub>濃度は7 mg/Lまで減少した。またこのとき炭酸ガスの発生が認めら

れた。

#### 実施例3

実施例2で使用した光酸化触媒成形体を使つて各種の有機物を含む水溶液500 mlを反応槽の中で空気を吹き込みながら6 Wの紫外線殺菌灯を用いて光照射した。その結果を表に示した。

有機物質名	光照射時間	初期濃度 (COD <sub>Cr</sub> )	最終濃度 (COD <sub>Cr</sub> )
フェノール	22 時間	93 mg/L	3 mg/L
ポリビニルアルコール	20 "	136 "	5 "
リグニン	15 "	93 "	5 "
フミン酸	10 "	25 "	5 "
酢 酸	10 "	25 "	3 "
洗 剤 <sup>※</sup>	15 "	90 "	3 "

※花王石鹼(株) 台所用洗剤(商品名チェリーナ)

#### 実施例4

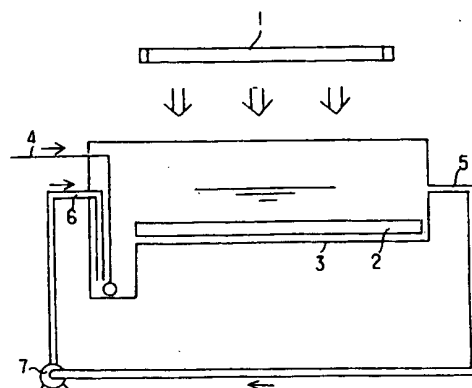
ムライト(2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>)からなる直径4.0 cm、厚さ5 mm、の円形成形体をヒドロキシチタンステアレート20部、フェニルチタネート10部、トルエン130部からなる混合溶液に浸漬し、ついで

で取出し110℃で1時間乾燥後、空気雰囲気下で500℃で1時間焼成を行なうことによつて、酸化チタンを被覆した成形体を得た。この成形体を光酸化触媒としてデキストラン溶液100ml(COD<sub>Cr</sub>40mg/L)とともに反応槽に入れ、空気を吹き込みながら100Wの高圧水銀灯を15時間照射した。その結果、COD<sub>Cr</sub>濃度は20mg/Lまで減少した。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の光酸化触媒を使用する水の浄化装置の基本概念説明図である。

- 1…光源、2…光酸化触媒、3…反応槽、  
4…散気管、5…排水口、6…導入口、  
7…ポンプ。



特許出願人 技研興業株式会社  
代理人 弁理士 秦野拓也



Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-118289

---

Job No.: 549-88611

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Ref: 440561

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 60[1985]-118289

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 02 F 1/72  
B 01 J 19/12  
21/06  
23/40

Sequence Nos. for Office Use: 6923-4D  
6542-4G  
7202-4G  
7624-4G

Filing No.: Sho 58[1983]-224413

Filing Date: November 30, 1983

Publication Date: June 25, 1985

No. of Inventions: 1 (Total of 5 pages; OL)

Examination Request: Filed

WATER PURIFICATION METHOD

Inventors: Taro Yokotake  
3-10-14 Maebara-machi,  
Koganei-shi

Mitsuo Mizuno  
Nakayama Dormitories E-302  
183-8 Terahama-machi, Midori-ku,  
Yokohama-shi

Yasumichi Kobayashi  
1540 Kawaguchi-machi,  
Hachioji-shi

Applicant: Giken Kogyo K.K.  
13-10 Sakuoka-machi, Shibuya-ku,  
Tokyo



Takuji Yasuno, patent attorney

Agent:

[There are no amendments to this patent.]

### Claims

1. A water purification method, characterized in that, in a method for oxidizing and eliminating contaminants by using ultraviolet light or light containing ultraviolet light to irradiate water to be treated containing contaminants in the presence of a photooxidative catalyst, the contaminants are oxidized and removed by using a photooxidative catalyst that is obtained by affixing organic titanate to the surface of a molding composed of inorganic material, followed by a firing treatment to form titanium oxide on the surface of said molding, or in addition, supporting a platinum group metal on the aforementioned titanium oxide.

2. The water purification method according to Claim 1, wherein the aforementioned organic titanate is one type of substance selected from alkyl titanate, allyl titanate, titanium acylate and titanium chelate, or a mixture of two or more types of these substances.

3. The water purification method according to Claim 1, wherein the aforementioned firing treatment is carried out at a firing temperature in the range of 350-700°C in the presence of an oxidative gas atmosphere.

4. The water purification method according to Claim 1, wherein the aforementioned platinum group metal is any type of metal selected from platinum, palladium, rhodium and ruthenium, or a mixture of two or more types of these metals.

5. The water purification method according to Claim 1, wherein the molding composed of the aforementioned inorganic material is a molding that is produced by using, as primary material, glass, alumina, silica, titanium oxide, mullite or cordierite, individually or in mixtures, and adding a small amount of binder, followed by molding and firing.

### Detailed explanation of the invention

The present invention relates to a method for purifying water, where ultraviolet light is used in order to irradiate contaminants contained in water to be treated in the presence of soluble oxygen and in the presence of photooxidative catalyst, thereby decomposing and eliminating the contaminants.

Materials that can be decomposed and eliminated in the present invention are organic components that are dissolved in water, and are primarily substances that can be expressed by common COD<sub>Cr</sub> (chemical oxygen demand) values.

In the past, the proliferation of flocculation precipitation methods and biological treatment methods has occurred in regard to the reuse of wastewater or contaminated water in

accordance with wastewater regulations. However, a higher level purification treatment technology is desired. Among contaminants that are to be treated by high-level purification treatments, the removal of soluble organic compounds is one of the most difficult problems. In the past, these substances have been removed by means of adsorption on activated carbon, passage through membranes and ozone oxidation, among other methods. However, removal methods have recently been developed which involve photooxidation.

Active carbon adsorption methods are currently the most widely implemented. Although there are no problems in terms of practical use if the molecular weight of the soluble organic compounds is about 100-10,000, the adsorption capacity with respect to high-molecular weight compounds such as humic acid or saturated compounds having comparatively low molecular weight is small. Consequently, a large volume of activated carbon is required in order to completely remove these substances, which has substantial economic disadvantages when the method is actually implemented due to the consumption of large quantities of the material. Membrane passage methods are excellent treatment methods in that they consume small amounts of energy, but they have trouble removing hydrophilic low-molecular-weight compounds such as alcohols, and they have problems with clogging of the membrane and degradation of the membrane due to microorganism growth. They also have problems with elution of film components. Ozone oxidation methods require additional treatments because the soluble organic components are not completely oxidized to carbon dioxide gas or water. Photooxidation methods that involve the conjunctive use of halogen oxidation agents such as sodium perchlorite cause the generation of trihalomethane, which is considered to be carcinogenic. There is also the concomitant undesirable effect that the amount of chlorine ions or sodium ions in the treated water increases. Recently, a method has been developed as a new contaminant removal method that does not have the above types of disadvantages due to the use of a photooxidative catalyst. This type of photooxidation method is carried out by performing irradiation with ultraviolet light while bringing a flow of water into contact with a photooxidation catalyst composed of titanium oxide particles or titanium oxide particles carrying a platinum group metal in the presence of sufficient soluble oxygen to bring about the decomposition and elimination of contaminants. In methods for removing contaminants by means of the photooxidation method, electrons and holes are generated at the surface of the photooxidation catalyst due to photon energy. By means of the reaction between the electrons and holes, hydroxyl radicals and superoxide ( $O_2^-$ ) are generated which have high oxidative capacity, and the method thus employs the reaction whereby these species cause oxidation of the contaminants. As a result, the contaminants undergo oxidative decomposition without the addition of oxidation agent that has been used in the past in order to oxidize and decompose contaminants. Consequently, the contaminants can thereby be converted into harmless carbon dioxide gas and water. The catalyst that is used is not influenced by water,

because it is composed of titanium oxide and a platinum group metal. Because there are no remaining oxidation agent decomposition products of the type present in conventional oxidation methods, it is possible to eliminate contaminants by simply bringing the water to be treated which contains soluble oxygen into contact with the photooxidation catalyst particles while irradiating it with ultraviolet light. Consequently, the method is extremely useful as a method for purifying water. A number of methods for purifying water which employ photooxidation catalysts have been proposed heretofore, but the form in which the photooxidation catalyst is used in these proposed methods is a powder. This form of substance is used in order to reduce the rate of recombination of holes and electrons generated due to ultraviolet light at the surface of the photooxidation catalyst as described above. In other words, the use of the photooxidation catalyst in the form of a powder greatly increases the oxidation efficiency of organic material, and the oxidation efficiency improves as the photooxidation catalyst powder is made increasingly fine.

However, when titanium oxide powder is used for the purification of water in conventional methods, there are problems with separation of the photooxidation catalyst and water after water purification, which makes separation and recovery of the catalyst difficult. Titanium oxide and platinum group metals are costly, and so it is absolutely necessary to recover and reuse the catalyst in order to allow economic water purification. However, when the photooxidation catalyst is a powder, complete recovery and reuse is impossible. This issue has been found to be a significant problem in terms of practical use of the method.

The present invention was developed in light of the aforementioned considerations, and offers a method for purifying water, wherein the photooxidation catalyst is used in the form of a molding, and contaminants are removed by irradiating wastewater containing contaminants with ultraviolet light in the presence of sufficient dissolved oxygen and the photooxidation catalyst. Consequently, it is not necessary to perform a separation and recovery process for the photooxidation catalyst after the substance is used.

The water purification method carried out according to the present invention is described below. When titanium oxide is used as the catalyst, the titanium oxide may be used in the form of a molding in order to avoid the disadvantages of using a powder. However, because it is difficult with titanium oxide to bring about binding between particles at low temperatures, it is difficult to produce a molding that has sufficient mechanical strength. Conversely, although it will be possible to obtain a molding that has good mechanical strength if high-temperature binding is carried out, effective photocatalytic activity will not be obtained. The inventors of the present invention et al. carried out painstaking investigations with the objective of avoiding disadvantages with titanium oxide photooxidation catalysts. As a result, it was discovered that a molding having high photocatalytic activity could be obtained by firmly affixing titanium oxide

by the method described below to the surface of a molding composed of the inorganic material described below, and that the use of this photooxidative catalyst allows the removal of contaminants contained in wastewater with good efficiency.

The inorganic material is primarily composed of any substance selected from alumina, silica, titanium oxide, mullite and cordierite, where these substances may be used individually or in mixtures. A small quantity of binder is added in order to produce the molding by means of molding followed by firing. The shape of the molding can be any desired form such as plate-form, disk-form or cylindrical form. In addition, it is desirable to use a material that has high photoirradiation surface area by making the material porous or by providing nonuniformities at the surface, while allowing the material to fit into the device that is used. By this means, a form is produced whereby the light irradiation surface area can be efficiently utilized. Examples of inorganic materials include, in addition to those mentioned above, feldspar, porcelain composed of clay or other material, unglazed ceramic membranes used for electrolysis, roofing tile and other ceramics, and brick, tile and other masonry materials, provided that organic titanate can be affixed thereto.

The photooxidation catalyst is formed by affixing organic titanate to the surface of the aforementioned inorganic material molding, and then treating the material under uniform firing conditions in order to form titanium oxide. As necessary, a platinum group metal can be supported thereupon. The production method is described below. The organic titanate that is affixed to the surface of the inorganic material is alkyl titanate, allyl titanate, titanium acylate or titanium chelate, and one substance may be selected from among these, or mixtures of two or more types may be used. The titanate can be used as a solution by means of dissolving it in a diluent such as methanol, ethanol, propanol, butanol, benzene, toluene, hexane, carbon tetrachloride, methyl chloroform or acetic acid. Alternatively, it can be used as a titanium chelate such as dihydroxybis(lactato)titanium monoammonium salt by forming an aqueous solution using water as a diluent. The substance is then affixed to the surface of the molding. Affixing methods that may be used are methods wherein the molding is immersed in the organic titanate solution and removed, methods wherein the organic titanate solution is applied with a brush or other implement, or methods wherein the solution is sprayed with a sprayer. The inorganic material molding with affixed organic titanate is then dried at 100-110°C, and is subjected to a firing treatment in an oxidative gas atmosphere at a firing temperature in the range of 350-700°C, with 400-500°C being preferred. As a result, the organic titanate is subjected to oxidative decomposition in order to produce a molding that is coated with titanium oxide having high photooxidative catalytic activity. In terms of firing temperature, titanium oxide having photooxidative catalytic activity is first obtained at 350°C, but at high temperatures of 700°C or greater, photooxidative catalytic activity is lost. If the amount of organic titanate on the surface

of the inorganic material is too great, then cracking will occur in the drying or firing process, and there is the danger that material will separate from the surface of the molding. In order to prevent this from occurring, the coating amount of organic titanate applied per procedure must be increased. In other words, a material having the desired titanium oxide film thickness is prepared by repeating the organic titanate coating-drying-firing process a number of times as necessary. The molding having affixed titanium oxide obtained in this manner is sufficient for use as a photooxidative catalyst molding for purifying water, but by carrying a platinum group metal on the surface of this titanium oxide, a photooxidation catalyst molding can be obtained which is additionally effective. Examples of metals that may be supported thereupon include platinum, palladium, rhodium and ruthenium, where one type of substance may be used, or a mixture of two more types may be used. Examples of methods whereby these metals are supported on the molding having affixed titanium oxide include methods wherein the metal is supported by irradiating the molding while it is immersed in an aqueous solution containing the metal in the form of a water-soluble inorganic compound, or methods wherein a reducing agent is added in order to bring about support of the metal. The primary objective of carrying the metal on the titanium oxide is to prevent recombination of holes and electrons generated at the surface of the titanium oxide. The photooxidation catalyst activity increases with decreasing coating ratio of metal with respect to photoirradiation surface area, or with an increase in the number of metal spots per unit photoirradiation surface area. For this reason, the metal is supported thereupon while controlling the affixed amount of metal, and the condition in which the metal is affixed. The amount of metal is 0.01-1 wt% with respect to the amount of titanium oxide.

The figure is a diagram that shows a basic schematic of the water purification device that employs the photooxidation catalyst of the present invention.

The reaction tank (3) contains a plate-form photooxidation catalyst molding (2) that is coated with titanium oxide or titanium oxide carrying platinum, with a light source (1) installed in the upper region. The light source, for example, is a high-pressure mercury lamp, low-pressure mercury lamp, black lamp or xenon lamp that generates light of wavelength 420 nm or less. When used in a condition in which the light source is immersed, the lamp is inserted in a quartz tube in order to protect the light source. When a high-pressure mercury lamp is to be used, Pyrex glass or other such material may also be used. The water to be treated is introduced into the reaction tank (3) from an introduction opening (6) using a pump (7), and air or oxygen is introduced into the gas dispersion tube (4). Irradiation is then carried out using the light source (1), thereby oxidizing the contaminants at the photooxidation catalyst, and the treated water is discharged from the water discharge opening (5). The discharged water can be recirculated to the reaction tank (3) by the pump (7) as necessary.

In the water purification method used in this configuration, the titanium oxide is not in powder form, and there is thus no need for separating and recovering the material. Because the titanium oxide is firmly affixed to the molding, the material can be used over a long period of time without falling off. Because high-activity oxidative capacity can be maintained, treatment of contaminated water can be carried out with good efficiency. If an ultraviolet light is used as the irradiation light, superior effect is achieved because sterilization of mold, bacteria and viruses is simultaneously carried out.

Application examples are presented below.

#### Application Example 1

A 5 x 5-cm glass plate was immersed in a mixed solution of 10 parts diisopropoxybis(acetylacetonato)titanium, 90 parts isopropyl alcohol and 200 parts methanol, and the plate was then removed and dried for 30 min at 110°C. The material was then fired for 30 min at 500°C in an oxygen atmosphere, thus producing a glass plate with coated titanium oxide. After then immersing this material in an aqueous palladium nitrate solution, ascorbic acid was added as a reducing agent, and thermal treatment was carried out by heating in order to bring about support of the palladium thereupon. The photooxidation catalyst obtained in this manner was then immersed in a reaction tank along with 100 mL dextran solution (COD<sub>Cr</sub> concentration 50 mg/L), and oxygen was bubbled therein. Irradiation was then performed for 12 h with a 100-W high-pressure mercury lamp. The resulting COD<sub>Cr</sub> concentration was 14 mg/L.

#### Application Example 2

A porous cylindrical molding with a diameter of 4.3 cm, a length of 20.0 cm and a thickness of 4 mm composed of alumina coated onto a glass surface (product name, Kerami Filter) was immersed in a mixed solution composed of 30 parts isopropyl titanate, 130 parts isopropyl alcohol and 10 parts acetic acid, and the cylinder was removed therefrom and dried for 1 h at 110°C. The material was then fired for 5 h at 400°C in an air atmosphere, thus obtaining a molding that was coated with titanium oxide. Ultrasonication cleaning was then carried out, and the titanium oxide that was not strongly affixed was removed. Subsequently, the molding coated with titanium oxide was immersed in an aqueous solution containing acetic acid, sodium acetate and chloroplatinic acid, and in this condition, the material was irradiated from within with a 100-W high-pressure mercury lamp in order to cause the platinum to be carried thereupon.

The photooxidation catalyst molding obtained in this manner was then subjected to sonication washing, and was inserted into a reaction tank along with 500 mL of dextran solution (COD<sub>Cr</sub> 43 mg/L). The material was irradiated for 6 h with a 100-W high-pressure mercury lamp

while bubbling air. The  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  concentration decreased to 7 mg/L. The generation of carbon dioxide gas was observed during this time.

### Application Example 3

The photooxidation catalyst used in Application Example 2 was employed, and was irradiated with light using a 6-W ultraviolet sterilization lamp while bubbling air into a reaction tank containing 500 mL of an aqueous solution containing various types of organic material. The results are presented in the table below.

Table

① 有機物質名	③ 光照射時間	⑤ 初期濃度 ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )	⑥ 最終濃度 ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )
② フェノール	④ 22 時間	93 mg/L	3 mg/L
ポリビニルアルコール	20 "	136 "	5 "
リグニン	15 "	93 "	5 "
フミン酸	10 "	25 "	5 "
酢 酸	10 "	25 "	3 "
洗 剤	15 "	90 "	3 "

⑦ 花王石鹸(株) 台所用洗剤 (商品名 チェリーナ)

- Key:
- 1 Organic substance
  - 2 Phenol
  - Polyvinyl alcohol
  - Lignin
  - Humic acid
  - Acetic acid
  - Detergent\*
  - 3 Photoirradiation time
  - 4 22 h
  - 5 Initial concentration ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )
  - 6 Final concentration ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )
  - 7 \* Kao Soap; Kitchen detergent (product name Chierina)

### Application Example 4

A circular molding with a diameter of 4.0 cm and a thickness of 5 mm composed of mullite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) was immersed in a mixed solution composed of 20 parts hydroxytitanium stearate, 10 parts phenyl titanate and 130 parts toluene, and was removed therefrom and dried for

1 h at 110°C. The material was then fired for 1 h at 500°C in an air atmosphere, and a molding coated with titanium oxide was obtained. This molding was then immersed as photooxidation catalyst into a reaction tank along with 100 mL of dextran solution (COD<sub>Cr</sub>) 40 mg/L), and was irradiated for 15 min with a 100-W high-pressure mercury lamp while bubbling air. The COD<sub>Cr</sub> concentration decreased to 20 mg/L.

Brief description of the figures

The figure is a basic schematic explanatory diagram of a water purification device employing the photooxidation catalyst of the present invention.

- 1 Light source
- 2 Photooxidation catalyst
- 3 Reaction tank
- 4 Air dispersion tube
- 5 Discharge water opening
- 6 Introduction opening
- 7 Pump

